

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-220657
(P2003-220657A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 5/24	1 0 1	B 3 2 B 5/24	1 0 1 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-20007 (P2002-20007)	(71) 出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年1月29日 (2002.1.29)	(72) 発明者	種生 正規 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72) 発明者	則本 圭一郎 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性シート及び機能性シート形成用コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 吸放湿性が高く、乾燥時の収縮によるクラックの発生のない外観的に良好な機能性シートを提供すること。

【解決手段】 無機多孔質体と、有機物のエマルジョンを含む混合物の硬化物が、空隙率60重量%以上であり、かつ坪量40g/m²以上の不織布基材の表面に被覆され、前記硬化物の一部が前記不織布基材内部に含浸されており、好ましくは前記硬化物の被覆層が300μm以上あることを特徴とする吸放湿性が高く、乾燥時の収縮によるクラックの発生のない外観的に良好な機能性シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機多孔質体と、有機物のエマルジョンを含む混合物の硬化物が、空隙率60重量%以上であり、かつ坪量40g/m²以上の不織布基材の表面に被覆され、前記硬化物の一部が前記不織布基材内部に含浸されていることを特徴とする機能性シート。

【請求項2】 前記混合物中の無機多孔質体含有量が、有機物のエマルジョンの乾燥重量100重量部あたり200～400重量部であることを特徴とする請求項1に記載の機能性シート。

【請求項3】 前記混合物の硬化物は300μm以上の膜厚で前記基材表面に固定されていることを特徴とする請求項1、2に記載の機能性シート。

【請求項4】 前記不織布基材が親水性の素材からなることを特徴とする請求項1乃至3に記載の機能性シート。

【請求項5】 前記無機多孔質体は、平均粒子径30μm以下であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の機能性シート。

【請求項6】 前記混合物の硬化物が不織布基材内部に基材の最表面から100μm以上含浸されていることを特徴とする請求項1乃至5に記載の機能性シート。

【請求項7】 前記無機多孔質体が平均細孔直径3～12nm、細孔容積0.3ml/g以上であり、前記有機物のエマルジョンがガラス転移温度-5～50℃であることを特徴とする請求項1～6に記載の機能性シート。

【請求項8】 前記無機多孔質体が略球状の粒子であることを特徴とする請求項1乃至7に記載の機能性シート。

【請求項9】 前記混合物の硬化物の被覆の表面に、さらに平均粒子径30μm以下の無機多孔質体と、顔料粒子と、有機物のエマルジョンを含む混合物の硬化物を含有する意匠層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至8に記載の機能性シート。

【請求項10】 前記意匠層は、スクリーン印刷により施された立体的な柄模様であることを特徴とする請求項1乃至9に記載の機能性シート。

【請求項11】 前記意匠層には、さらに光触媒粒子が含有されていることを特徴とする請求項1乃至10に記載の機能性シート。

【請求項12】 請求項1乃至11に記載の機能性シートを形成するためのコーティング組成物であって、平均粒子径30μm以下の無機多孔質体と、有機物のエマルジョンと、水を含み、前記水の量は固形分を100重量部としたときに20～40重量部であり、コーティング組成物の粘度が3000～5000mPa・sであることを特徴とする機能性シート形成用コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室内湿度を適正に調整して、防露性、防カビ性を付与し、快適空間を確保しうる優れた自律的調湿機能を有する機能性シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年の居住環境は、断熱性の向上や暖房設備の充実に伴い、快適性を増しつつあるものの、断熱材や暖房器などによる人工的な環境制御では、断熱材の外側に内部結露が発生し、腐朽菌などが増殖し壁材の強度を劣化させ、その結果、震災に対し十分な強度を保持し得なくなる場合がある。また、ダニやカビの繁殖に伴うアレルギー問題も発生している。さらに、エネルギー消費も今後、増大していき、コスト的な面の他、地球環境問題からも空調設備の負荷を軽減する必要がある。

【0003】上記の断熱材や暖房器などによる人工的な環境制御は、高温多湿または低温低湿な日本の環境条件を快適に過ごすために温度制御を行おうとするものであるが、湿度制御を行うだけでも快適な環境を実現できる。このようなことから、内装材自体に調湿機能を持たせ、空調設備や電力などを必要とせずに室内の湿度調整を行い、防露性、防霉性を得ることができる調湿建材の開発が行われている。従来の調湿建材としてはケイ酸カルシウム建材（特開平5-293367）、珪藻土系建材（特開平4-354514）、ゼオライト系建材（特開平3-93632）、アロフェン系建材（特許3041348）などの開発が行われている。また、上記のようなボード状、タイル状の建材とは別に、種類の吸放湿性を有するシートの開発が行われ、高吸水性高分子物質を用いたシート（特開昭62-231740、特開平10-128892など）やゼオライト、珪藻土などの無機系吸放湿材料を用いたシート（特開昭54-144421、特開昭64-6181、特公平1-26731、など）が開示されている。なお、上記のボード状、タイル状の建材は高い吸放湿能力を有するものの、施工性が悪く、高価であることなどから、リフォームなどに好適なシートの開発が望まれている。

【0004】ところで、前記の如く、吸放湿性シートとしてはすでに各種のものが開発されているが、以下のような問題点を残していた。有機系の吸放湿材料は、一旦吸水した水分を完全に再放出できなかったり、吸水により膨潤したり、或いは黴を生じるなどの問題点が多いため、これらの欠点がない無機系吸放湿材料が好ましい。しかしながら、無機系においてもゼオライトはある程度、吸湿するが、放湿性には劣るため、調湿建材に利用するには必ずしも適していない。従来の珪藻土は、吸放湿能力を左右する細孔容積が小さく、また、快適な湿度領域にコントロールするのに適している細孔径の細孔をほとんど有していない。最近になって、適切な細孔径を比較的多く有する稚内産珪藻土が発見され、それを用い

10

20

30

40

50

たボード状、タイル状の建材が開発されている。その稚内産珪藻土（特開平11-207853）や同様に、比較的、調湿建材として利用できる細孔径を有する活性白土（特開平11-58625）を含有した吸放湿性シートが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、吸放湿性シートは、特に、壁紙などに用いる場合には、施工面から十分な可とう性が必要であり、吸放湿層の厚さを制限せざるを得なかった。一方、吸放湿性は、微多孔質材料の細孔径、細孔容積とともに、微多孔質材料の絶対量も重要であるが、従来のシートではボード状、タイル状の建材と比較して十分な吸放湿効果を発揮できなかった。そこで、調湿性に好適な細孔径を有し、細孔容積が比較的大きな無機多孔質体を用いても、その無機多孔質体の吸放湿層構成成分中の含有量を向上させるとともに、吸放湿層の膜厚を300 μ m以上確保する必要であった。

【0006】ところが、前述の吸放湿性シートに用いられている無機多孔質体は、平均粒子径が20 μ m程度の微細な無機多孔質体粒子であるため、前記の300 μ m以上の厚膜の吸放湿層を塗工すると、乾燥時の収縮によりクラックが発生するという問題があった。

【0007】そこで、本発明は、吸放湿性が高く、乾燥時の収縮によるクラックの発生のない外観的に良好な機能性シートを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明では、無機多孔質体と、有機物のエマルジョンを含む混合物の硬化物が、空隙率60重量%以上であり、かつ坪量40g/m²以上の不織布基材の表面に被覆され、前記硬化物の一部が前記不織布基材内部に含浸されていることを特徴とする機能性シートを提供する。空隙率60重量%以上であり、かつ坪量40g/m²以上の不織布基材を用いることで、無機多孔質体と、有機物のエマルジョンを含む高濃度、高粘度の混合物の一部が不織布基材内部に含浸され、上記混合物の乾燥・硬化の際の収縮を不織布の骨格が抑制し、クラック発生を抑えることが可能となる。

【0009】本発明の好ましい態様においては、前記混合物中の無機多孔質体含有量が、有機物のエマルジョンの乾燥重量100重量部あたり200～400重量部であるようにする。無機多孔質体の含有量が400重量部を越えると有機物のエマルジョンが相対的に減少し、無機多孔質体同氏および無機多孔質体と不織布の骨格とのバインダー機能が低下し、また、可とう性にもやや劣ることになる。一方、無機多孔質体の含有量が200重量部未満だと、吸放湿性能が低下し、調湿材としての機能を十分発揮しにくくなる。

【0010】本発明の好ましい態様においては、前記混合物の硬化物は300 μ m以上の膜厚で前記基材表面に

固定されているようにする。無機多孔質体と有機物のエマルジョンとの混合物の硬化物は300 μ m以上が好ましく、さらに好ましくは500 μ m以上1mm以下である。上記の厚さにすることで、吸放湿性能、可とう性が良好となり、1mmを越えると、生産上、ロールに巻くことが難しくなり、また、室内壁紙としても施工上および外観的にも好ましくない。

【0011】本発明の好ましい態様においては、前記不織布基材が親水性の素材からなるようにする。有機物のエマルジョンは、水系であり、前記混合物は水を溶媒としてかなり含まれているため、前記不織布基材が疎水性の素材であると、前記混合物を不織布基材に塗工する際、濡れ性が良くないため、不織布基材内部への含浸が十分に行かず、不織布基材との密着性、被膜の外観や吸放湿性においても問題が出てくる。

【0012】本発明の好ましい態様においては、前記無機多孔質体は、平均粒子径30 μ m以下であるようにする。機能性シートを室内壁紙など装飾を施したシートに使用する場合、グラビア印刷などの意匠性を付与するが、その際、吸放湿層は平滑性に優れている方が印刷の細部の鮮明さを出すために好ましく、平均粒子径が30 μ m以下の微細な無機多孔質体の適用が望ましい。また、概して、無機多孔質体は、ろ過材など大量に使用される用途では、平均粒子径が30 μ m以下のものが多いため、この範囲の粒子径のものが、価格的にも安価である。

【0013】本発明の好ましい態様においては、前記混合物の硬化物が不織布基材内部に基材の最表面から100 μ m以上含浸されているようにする。前記混合物の硬化物を不織布基材内部に基材の最表面から100 μ m以上含浸させることで、前記の問題となっていた混合物の乾燥・硬化の際の収縮によるクラック発生を抑えることが可能となり、また、被覆層と不織布基材との密着性も良好となる。

【0014】本発明の好ましい態様においては、前記無機多孔質体が平均細孔直径3～12nm、細孔容積0.3ml/g以上であり、前記有機物のエマルジョンがガラス転移温度-5～50℃であるようにする。なお、有機物のエマルジョンのガラス転移温度は、不織布基材を用いる場合、-5～30℃であるのがより好ましい。これは、前記被覆層の一部が不織布基材内部に含浸しているため、基材表面上の被覆層の膜厚が少なくなるためである。上記により、水蒸気の吸湿・放湿平衡を快適な湿度領域の50～70%に自立的にコントロールでき、可とう性を兼ね備えた機能性シートを外観良く成形することが可能となる。

【0015】本発明の好ましい態様においては、前記無機多孔質体が略球状の粒子であるようにする。流動性の良いば球状粒子を用いることにより、膜内での無機多孔質体の充填率が増し、また、流動性が良いため、不織

10

20

30

40

50

布基材内部への含浸が良好に行える。結果として、吸放湿性能をも向上させることが出来る。

【0016】本発明の好ましい態様においては、前記混合物の硬化物の被覆の表面に、さらに平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 以下の無機多孔質体と、顔料粒子と、有機物のエマルジョンとを含む混合物の硬化物を含有する意匠層が形成されているようにする。吸放湿層（第一層）をコンマコーターなどで塗工後、乾燥・硬化したものに上記の立体的な模様を施した被覆物をロータリースクリーン印刷機により、被覆し、乾燥・硬化することによって、意匠層が形成される。また、その好ましい態様においては、前記立体的な模様を施した被覆物は、吸放湿層（第一層）の構成成分と同様の無機多孔質体と、有機物のエマルジョンとを含む混合物であるようにする。そうすることで、前記立体的な模様を施した被覆物も吸放湿性などの機能を有し、意匠性付与によって、上記作用効果を損なうことがない。なお、前記立体的な模様を施した被覆物を構成する無機多孔質体の平均粒子径は $30\mu\text{m}$ 以下であり、上記ロータリースクリーン印刷の際にも、スクリーンのメッシュの通過において、微細な無機多孔質体粒子であることが望ましく、その点でも好適である。

【0017】本発明の好ましい態様においては、前記意匠層には、さらに光触媒粒子が含有されているようにする。そうすることで、上記作用効果を有しつつ光触媒機能を付与することが可能となる。なお、光触媒粒子は、吸放湿層（第一層）からなる無機多孔質体と、有機物のエマルジョンとを含む混合物にも含有させることができる。そうすることで、光触媒機能をシート最表面に均一に付与することが可能となる。

【0018】本発明の好ましい態様においては、機能性シートを形成するためのコーティング組成物は、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ 以下の無機多孔質体と、有機物のエマルジョンと、水とを含み、前記水の量は固形分を100重量部としたときに20～40重量部であり、コーティング組成物の粘度が $3000\sim 5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるようにする。そうすることで、コンマコーターなどで塗工する際、基材表面に良好に被覆でき、不織布基材内部に含浸することが可能となる。ここで、粘度は、B型回転粘度計（東京計器株式会社製、BL型）を用い、Lアダプタ③、回転速度：12rpmの測定条件により計測する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、詳述する。本発明において、無機多孔質体は、例えば、アルミナ-シリカ系共沈キセロゲル多孔体、シリカゲル、 γ -アルミナ多孔体、メソポーラスゼオライト、多孔質ガラス、アバタイト、珪藻土、セピオライト、アロフェン、イモゴライト、活性白土、多孔質シリカから選ばれた少なくとも一種が利用できる。また、その細孔径は平均直径 $3\sim 12\text{nm}$ であり、細孔容積が 0.3ml/g 以上

とする。ここで、細孔の平均直径および細孔容積は、比表面積/細孔分布測定装置（アサップ2000、マイクロメリティックス社製）を使用し、脱離側等温線を用いてBrrett Joyner Halenda法により計測する。この無機多孔質体の平均粒径は $30\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。ここで、無機多孔質体の平均粒径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（セイシン企業製レーザーマイクロサイザーLMS-30）により計測する。

10 【0020】上記物質のうち、アルミナ-シリカ系共沈キセロゲル多孔体は、次のように製造することが出来る。すなわち、硝酸アルミニウム9水和物とオルト珪酸テトラエチルを所定の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比になるようにエタノールに溶かし、またこのとき、必要に応じて所定量の水を加えて溶液を調整する。この溶液を3時間攪拌した後、25%アンモニア水を瞬時に加え、共沈・ゲル化させ、ロータリーエバポレーターを用いて急速乾燥し、この乾燥ゲルを 300°C 4時間焼成し、アルミナ-シリカ系共沈キセロゲル多孔体を得ることが出来る。

20 【0021】 γ -アルミナ多孔体は、例えば、カリオン鉱物および/またはアルミナ-シリカ系の共沈ゲルを仮焼後、アルカリまたはフッ酸にて処理することにより得ることが出来る。カオリン鉱物は、一般式： $n\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ で表されるが、このようなカオリン鉱物として、具体的には例えば、カオリナイト（ $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ディッカイト（ $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ナクライト（ $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ハロイサイト（ $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、アロフェン（ $1\sim 2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）、イモゴライト（ $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）などが挙げられる。このカオリン鉱物を加熱すると、カオリン鉱物→メタカオリン→スピネル相（ γ -アルミナ）+非晶質シリカ→ムライト+クリストバライトへと相変化する。このようにカオリン鉱物をスピネル相と非晶質シリカとに相分離させるには、通常、 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $950\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で100時間以下、好ましくは1～24時間程度加熱すればよい。例えば、カオリン鉱物としてジョージア産カオリナイトあるいは中国産ハロイサイトを用いる場合には、 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の温度で1～24時間程度保持し、スピネル相と非晶質シリカとに相分離された熱処理物を調製することが好ましい。なお、中国産ハロイサイト等のカオリン鉱物を相分離させる熱処理温度が 1200°C よりも高くなると、 γ -アルミナと非晶質シリカが反応してムライトが生成するため、 γ -アルミナが消失する。一方、カオリン鉱物の熱処理温度が 900°C よりも低いと、スピネル相と非晶質シリカへの相分離が生じない。上記熱処理物をアルカリまたはフッ酸にて処理して γ -アルミナ多孔体を製造する。アルカリまたはフッ酸にて処理する際には、熱処理物1g当たりアルカリとして濃

度1～5モル/l程度のKOH溶液を用いる場合には、通常200℃以下、好ましくは25～200℃、さらに好ましくは50～90℃の温度で、通常100時間以下、好ましくは1分～100時間、さらに好ましくは5分～100時間、特に好ましくは30分～5時間程度保持することが望ましい。

【0022】カオリン鉱物の熱処理物をアルカリまたはフッ酸にて処理すると、非晶質シリカなどのアルカリ可溶成分を選択的に溶解、除去させ、多孔質化させる。上記アルカリとしては、強アルカリ性を示すものであればよく、LiOH、NaOH、KOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂等が例示される。このようにして得られたγ-アルミナ多孔体は、通常、2～4nm付近に細孔径の揃った鋭いピークを示し、比表面積は100～350m²/g程度と高く、全細孔容積も0.5～0.9ml/gと大きく、高温下においても高い比表面積を保持できる。

【0023】有機物のエマルジョンは、例えば、アクリルエマルジョン、アクリルスチレンエマルジョン、アクリルシリコンエマルジョン、エチレン酢酸ビニルエマルジョン、シリコンエマルジョン、酢酸ビニルアクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニルベオバエマルジョン、ウレタンアクリル複合エマルジョン、シリカ変性アクリル共重合エマルジョン、スチレンアクリルウレタン複合エマルジョン、エチレン酢酸ビニルアクリル複合エマルジョン、酢酸ビニルマレート共重合エマルジョン、エチレン-ビニルエステル系共重合体水性エマルジョンなどが挙げられ、このうちガラス転移温度が-5～50℃であるものから選ばれた少なくとも一種が利用できる。これら有機物のエマルジョンは、特に優れたバインダー機能に加え、可塑剤などを配合しなくても柔軟性があるシートが得られるという特徴を有する。なお、ガラス転移温度が-5℃より高い場合、機械的強度および耐ひび割れ性に劣る。また、後述する狙いの吸放湿性能を満たす為に必要な膜厚または無機多孔*

紙の密度

$$\text{空隙率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{紙を構成する材料の密度}}{\text{紙の密度}}\right) \times 100$$

紙を構成する材料の密度

【0030】空隙率は60%以上の不織布基材が、基材内部に含浸するのに好適である。

【0031】前記無機多孔質体と有機物のエマルジョンを含む混合物を基材表面に被覆するためのコーティング剤の粘度は、3000～5000mPa・sであるようにすることが好ましい。従来の紙などの基材と同様に、コンマコーターなどで塗工する際、コーティング剤の粘度が5000mPa・sより高いと、均一に塗工するのが難しく、また、乾燥時の収縮が大きくなり、基材と剥離などの問題が生じてくる。また、コーティング剤の粘度が3000mPa・sより低いと、塗工後の被膜

* 質体含有量にて可とう性のあるシートを実現しにくい。一方、ガラス転移温度が-50℃より低い場合は、耐ブロッキング性が劣る。ここで、有機物のエマルジョンのガラス転移温度は、各種ホモポリマーのガラス転移温度を用い、次の計算式により算出する。

【0024】

【数1】

$$1/T_g = \sum_{i=1}^n (W_i / T_{gi})$$

【0025】ここで、T_g：共重合体のT_g(K)、T_{gi}：共重合モノマーのホモポリマーのT_g(K)、W_i：共重合モノマーの重量分率を示す。なお、ホモポリマーのT_gは、エマルジョン工業会基準を用いる。

【0026】基材の不織布としては、製法の種類では湿式、乾式、スパンボンド、スパンレース、メルトブロー、ウォータージェットなどが、繊維の種類ではナイロン、アクリル、レーヨン、コットン、ポリエステル、ポリプロピレンなどがある。

【0027】この中で、親水性のレーヨンが前記無機多孔質体と有機物のエマルジョンとを含む混合物を被覆し、基材内部に含浸するのに好適である。これは、前記混合物が水を溶媒として、混合物全体を100部として、20～40部の水分を含むため、不織布基材の素材としては、親水性のものが濡れ性が良くなるためである。また、不織布の強度及び耐水性の向上のため、ポリエステルなどをレーヨンに一部配合した組成のものを用いることもできる。

【0028】前記レーヨンもしくはレーヨン、ポリエステル複合素材の不織布基材は、坪量40g/m²以上の空隙率の大きな不織布からなることが好ましい。ここで、空隙率を下記に示す。

【0029】

【数2】

40 表面にクレーターが発生し、外観不良となる。さらに、塗工後、被膜が乾燥・硬化する前に、不織布基材の空隙部を通して、一部が通過し、塗工ラインを汚染するなど問題が生じてしまう。

【0032】混合物の硬化物の膜厚は、SEMの断面観察により硬化物が存在する領域の厚さを測定する。そして、本発明では、ランダムに5点観察した平均値が300μm以上であるようにする。

【0033】吸放湿性能を阻害しない範囲で吸放湿層に装飾を備けても良い。装飾としては、例えば公知の顔料を混合物に練り込む方法や、インキと印刷法によって絵

柄印刷を行う方法がある。グラビア印刷法の場合は、全面ではなく、部分的に設けることが望ましい。

【0034】吸放湿性能を損なわない方法として、スクリーン印刷が好適である。この方法を適用する場合、スクリーン印刷による被覆層も第一層の吸放湿層と同様の無機多孔質体と有機物エマルジョンからなる組成物であることが好ましい。そうすることで、高い吸放湿性能を維持した機能性シートを成形できる。

【0035】また、上記以外の意匠性付与方法として、エンボス加工により、立体的な模様を施すことができる。この方法も、スクリーン印刷法と同様に、高い吸放湿性能を維持した機能性シートを成形できるが、エンボス加工の際に、被覆層にクラックが入らないようにすることが必要であり、有機物エマルジョンを前記のガラス転移温度の低いものを用いることによって、クラックが入らずに加工することが可能となる。

【0036】本発明の機能性シートを室内壁紙として使用する場合、図1のように、壁紙原紙を裏打ち紙として使用し、その壁紙原紙が壁紙の最下層に位置し、その上に不織布があり、その不織布の上に、吸放湿層及び意匠層が被覆されたものとなっている。ここで、本発明のように不織布を使用する場合、壁紙を施工する際に、裏面に接着剤を塗布するが、最下層の裏打ち紙が透水性であるため、裏打ち紙を浸透した接着剤の一部が、不織布に含浸してしまうため、施工時のオープンタイムが短くなるという問題が生じる。また、吸放湿層で吸着された水分が基材の不織布及び裏打ち紙を通してその裏面（例えば壁の内部）に浸透することがある。場合によっては、裏面に浸透した水分の為に裏面そのものが湿気を帯びたり、反りを生じたり、あるいはカビや錆を生じるなどの不都合を生じることがある。

【0037】そこで、これらの問題を防止する必要がある時には、裏打ち紙と不織布の間に防湿・防水層を形成しておくことが好ましい。防湿・防水材としてはポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、シリカ蒸着テレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどがある。この防湿・防水層は、裏打ち紙と不織布の間にポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネートしたり、あるいは、裏打ち紙に上記防湿・防水材を溶融押し出し法などで塗工*

調湿シートAの配合

配合	重量部
活性白土【水沢化学工業（株）製ガレオンアースV2R】	70
アクリルエマルジョン（有効成分）	
【大日本インキ化学工業（株）製ボンコート3625】	30
分散剤【共栄社化学（株）製フローレンTG-750W】	17.5
潤滑剤【共栄社化学（株）製フローレンD-90】	0.5
消泡剤【共栄社化学（株）製アクアレン8020】	0.5
水	40

【0043】上記配合をそれぞれの配合比に沿って、混 50 練機に添加し、混練し、コート剤Aを得た。基材の不織

*し、その上に不織布を接着させることによって形成する。

【0038】本発明の機能性シートは、その用途として、壁、床、天井などの建築物内装材が代表的であるが、その他、自動車、電車、船舶、航空機などの乗り物の内装材、扉、視、窓枠、手すりなどの建具、筆筒、キッチンなどの家具、間仕切り、容器などにも利用される。

【0039】

10 【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。無機多孔質体の物性測定は下記の方法で行った。BET比表面積および細孔径、細孔容積測定：各試料の比表面積測定を窒素吸着によるBET法で、細孔径分布の解析を脱離側等温線を用いてBrrett Joyner Halenda法により行なった。測定には、比表面積／細孔分布測定装置（アサップ2000、マイクロメリティックス社製）を用いた。測定に際しては、試料約0.2gを用いた。脱気は、110℃で10⁻¹ torr未満になるまで10時間行なった。

20 【0040】無機多孔質体の平均粒子径の測定：レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（セイシン企業製レーザーマイクロサイザーLMS-30）を用いた。

【0041】実施例1

【機能性シートサンプルの作製】基材として、オーミケンシ（株）製スパンレース不織布「ピロス（型番PXD7060M、組成：レーヨン70％、ポリエステル30％、坪量60g/m²）」に坪量65g/m²の壁紙原紙の間をポリエチレンテレフタレートフィルムでラミネートしたものをを用いた（図1参照）。無機多孔質体に、活性白土【水沢化学工業（株）製の商品名ガレオンアースV2R、比表面積320m²/g、平均細孔径：3nm、細孔容積：0.45ml/g、平均粒子径：23μm】を用いた。有機物のエマルジョンとして、アクリルエマルジョン【大日本インキ化学工業（株）製の商品名ボンコート3625、ガラス転移温度が-43℃、エマルジョンの粒径：0.25μm、有効成分59.5wt％】を用いた。

【0042】

【表1】

布・壁紙原紙積層基材をロールに巻き、コンマコーターで、乾燥後の被覆層の厚みが500 μ mとなるように製膜し、調湿シートAを試作した。

【0044】実施例2

無機多孔質体は、活性アルミナ〔水沢化学工業（株）製の商品名NEOBEAD-GB試作品、比表面積200m²/g、平均細孔半径；5nm、細孔容積；0.48ml/g、平均粒子径；28 μ m〕を用いた。

調湿シートBの配合

配合	重量部
活性アルミナ〔水沢化学工業（株）製NEOBEAD-GB試作品〕	70
アクリルエマルジョン（有効成分）	
〔大日本インキ化学工業（株）製ボンコート3626〕	30
分散剤〔共栄社化学（株）製フローレンTG-750W〕	17.5
増滑剤〔共栄社化学（株）製フローレンD-90〕	0.5
消泡剤〔共栄社化学（株）製アクアレン8020〕	0.5
水	40

【0046】上記配合をそれぞれの配合比に沿って、混練機に添加し、混練し、コート剤Bを得た。基材は、不織布・壁紙原紙積層基材をロールに巻き、コンマコーターで、乾燥後の被覆層の厚みが500 μ mとなるように製膜し、調湿シートBを試作した。

【0047】実施例3

基材として、オーミケンシ（株）製スパンレース不織布「ピロス（型番PXD7060A、組成；レーヨン70％、ポリエステル30％、坪量60g/m²）」を不織布に用い、壁紙原紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム及び積層法は実施例1と同様にした。無機多孔質体及び※

調湿シートDの配合

配合	重量部
活性白土〔水沢化学工業（株）製ガンオンアースV2R〕	70
アクリルエマルジョン（有効成分）	
〔大日本インキ化学工業（株）製ボンコート3702〕	30
分散剤〔共栄社化学（株）製フローレンTG-750W〕	17.5
増滑剤〔共栄社化学（株）製フローレンD-90〕	0.5
消泡剤〔共栄社化学（株）製アクアレン8020〕	0.5
水	40

調合法及び塗工法は実施例1と同様に行い、調湿シートDを試作した。

【0050】比較例1

基材として、坪量65gの壁紙原紙を用いた。無機多孔質体は、活性白土〔水沢化学工業（株）製の商品名ガンオンアースV2R、比表面積320m²/g、平均細孔半径；3nm、細孔容積；0.45ml/g、平均粒子径；23 μ m〕を用い、実施例1と同様のコート剤Aを得た。基材の壁紙原紙をロールに巻き、コンマコーターで、乾燥後の被覆層の厚みが500 μ mとなるように製膜し、調湿シートEを試作した。

【0051】比較例2

基材として、坪量65gの壁紙原紙を用いた。無機多孔

※g、平均細孔半径；5nm、細孔容積；0.48ml/g、平均粒子径；28 μ m〕を用いた。有機物のエマルジョン及び基材は、実施例1と同様のものを用いた。

【0045】

【表2】

※有機物のエマルジョンは、実施例1と同様のものを用いた。調合法及び塗工法は実施例1と同様に行い、調湿シートCを試作した。

【0048】実施例4

有機物のエマルジョンとして、アクリルエマルジョン〔大日本インキ化学工業（株）製の商品名ボンコート3702、ガラス転移温度が-25℃、エマルジョンの粒径；0.15 μ m、有効成分57wt％〕を用いた。無機多孔質体及び基材は、実施例1と同様のものを用いた。

【0049】

【表3】

質体は、活性アルミナ〔水沢化学工業（株）製の商品名NEOBEAD-GBの試作品、比表面積200m²/g、平均細孔半径；5nm、細孔容積；0.48ml/g、平均粒子径；28 μ m〕を用い、実施例1と同様のコート剤Bを得た。比較例1と同様の製法を用い、調湿シートFを試作した。

【0052】比較例3

無機多孔質体として、活性アルミナ〔水沢化学工業（株）製の商品名NEOBEAD-GB01、比表面積200m²/g、平均細孔半径；5nm、細孔容積；0.48ml/g、平均粒子径；100 μ m〕を用い、実施例1と同様の方法で調合し、コート剤Cを得た。

【0053】

【表4】

調湿シートCの配合	
配合	重量部
活性アルミナ〔水沢化学工業（株）製NEOBEOAD-GB01〕	70
アクリルエマルジョン（有効成分）	
〔大日本インキ化学工業（株）製ボシコート3G25〕	30
分散剤〔其業社化学（株）製フローレンTG-750W〕	17.5
湿潤剤〔其業社化学（株）製フローレンD-90〕	0.5
消泡剤〔其業社化学（株）製アクアレンR020〕	0.5
水	40

【0054】基材は実施例1と同様の不織布基材を用い、また、実施例1と同様の塗工法で調湿シートGを試作した。

【0055】【評価方法】

（1）製膜状態の外観評価

被覆層のクラック発生有無を目視で評価した。○（クラック無し）、△（一部クラック有り）、×（クラック多数有り）

（2）耐折曲げ性

シートを180度折り曲げ、曲げ部分の外観を目視で評価した。○（ひび割れ無し）、△（一部ひび割れ有り）、×（全面ひび割れ有り）

（3）調湿特性の測定方法

所定容積の密閉空間にサンプルを所定面積露出させ、外部より密閉空間に温度変動が与えられた場合の温度及び湿度変化、相対湿度変動から調湿特性を求めた。調湿作用が働かない場合には、温度変動に依存して相対湿度が大きく変動するが、調湿作用が働くところの相対湿度の変動が抑制される。この変動の抑制度合いを空間内で測定＊30

＊された最高湿度と最低湿度との差で求め、調湿特性を評価した。

（4）吸放湿特性の測定方法

まず、測定サンプルを25℃、50％R.H.の恒温恒湿槽中で平衡にさせる。次にサンプルを25℃、90％R.H.の恒温恒湿槽に入れて、吸湿量を24時間にわたって測定します。そして、再び、25℃、50％R.H.の恒温恒湿槽中に入れて放湿量を測定する。

20 （5）グラビア印刷品の外観評価

吸放湿層の塗工・乾燥後、グラビア印刷を行い、その印刷状態を目視で評価した。

○（印刷状態良好）、△（一部印刷ムラ有り）、×（印刷ムラ有り）

【0056】【実験結果】

製膜状態の外観評価結果

表5に評価結果を示す。

【0057】

【表5】

例	種類	製膜状態の外観評価
実施例1	調湿シートA	○
実施例2	調湿シートB	○
実施例3	調湿シートC	○
実施例4	調湿シートD	○
比較例1	調湿シートE	×
比較例2	調湿シートF	×
比較例3	調湿シートG	△

【0058】表5から明らかなように、不織布を基材に用いた実施例1、2、3、4は、乾燥時の収縮によるクラックは見られないが、壁紙原紙のみを基材に用いた比較例1、2は乾燥時の収縮によるクラックが多数、発生した。不織布を基材に用いることで、塗工後の被覆層の乾燥時の収縮が、不織布の骨格部に抑制されて、クラックが防止できている。なお、実施例3に用いた不織布は、実施例1、2の不織布に比べ、坪量は同じであるが、やや不織布の編み目が密になっているが、製膜状態は良好であった。実施例4に用いた有機物のエマルジ

ンは、実施例1、2に比べ、Tgのやや高いアクリルエマルジョンであるが、不織布を基材に用いることでクラックは発生せず、製膜状態は良好であった。比較例3は、乾燥時の収縮によるクラックはほとんど発生していないが、塗工ムラが一部に発生。これは、無機多孔質体の粒径が大きいため、不織布内部にあまり含浸せず、また、裏打ち紙に比べ、塗工時の基材との抵抗が大きくなり、均一に塗工できなかったのであろうと思われる。

【0059】耐折曲げ性の評価結果

表6に評価結果を示す。

【0060】

* * 【表6】

例	種類	耐折曲げ性評価
実施例1	調湿シートA	○
実施例2	調湿シートB	○
実施例3	調湿シートC	○
実施例4	調湿シートD	○
比較例1	調湿シートE	△
比較例2	調湿シートF	△
比較例3	調湿シートG	○

【0061】耐クラック性と同様に、不織布を用いた基材は耐折曲げ性に優れていることを示している。30 μ m以下の微細な無機多孔質体を用いると、塗工後の乾燥により、クラックが発生するのみでなく、部分的に粒子間が密に詰まり、30 μ m以上のやや粗い無機多孔質体を用いたのに比べ、可とう性に劣るという現象が見られていた。これに、不織布基材を用いることによって、可とう性の低下を抑えることができる。これは、被覆層の一部が不織布内部に含浸することによって、不織布表面※20

※上の被覆層が裏打ち紙のみを用いた場合より、薄膜化することができ、可とう性が向上することになる。また、不織布内部に含浸した被膜部も、不織布の持つ優れた可とう性によって被膜の可とう性も向上する。

【0062】調湿特性の測定結果

表7に測定結果を示す。

【0063】

【表7】

例	種類	相対湿度変動
実施例1	調湿シートA	3.5%
実施例2	調湿シートB	3%
実施例3	調湿シートC	3.5%
実施例4	調湿シートD	4%
比較例1	調湿シートE	4%
比較例2	調湿シートF	3.5%
比較例3	調湿シートG	3.5%

【0064】表7から、不織布基材を用いた実施例1、2、3、4や裏打ち紙のみを用いた比較例1、2も相対湿度変動はそれほど変わらず、優れた調湿特性を示している。なお、比較例1、2、はクラックや塗工むらが発生しているものの調湿特性においては吸着性に優れた活★

★性アルミナや活性白土を配合しているため、優れた調湿特性を示している。

【0065】吸放湿特性の測定結果

【0066】

【表8】

例	種類	吸湿性 (g/m ²)	放湿性 (g/m ²)
実施例1	調湿シートA	165	165
実施例2	調湿シートB	170	170
実施例3	調湿シートC	165	165
実施例4	調湿シートD	165	165
比較例1	調湿シートE	157	157
比較例2	調湿シートF	168	168
比較例3	調湿シートG	168	168

【0067】調湿特性と同様に、活性アルミナなど平均細孔直径3～12nmの細孔の容積が0.3ml/g以上である無機多孔質体を配合しているため、基材の種類を問わず、実施例1、2、3、4、比較例1、2、3と

も、優れた吸放湿特性を示している。しかしながら、比較例1、2、3は前述の如く、外観不良、可とう性、耐折り曲げ性に問題があり、室内壁紙などシートの商品としては使用することはできない。

【0068】グラビア印刷の外観評価結果
表9に評価結果を示す。

* 【0069】
* 【表9】

例	種類	グラビア印刷の外観評価
実施例1	調湿シートA	○
実施例2	調湿シートB	○
実施例3	調湿シートC	○
実施例4	調湿シートD	○
比較例1	調湿シートE	×
比較例2	調湿シートF	×
比較例3	調湿シートG	×

【0070】表9から、微細な粒子径を有する無機多孔質体を用い、不織布基材に塗工した実施例1, 2, 3, 4のグラビア印刷品は細部においても非常に良好な印刷面が得られている。これに対し、粒子径のやや粗い無機多孔質体を用いた比較例3のグラビア印刷品は、印刷面の細部の鮮明さに欠けており、表面の凹凸構造がやや大きく、平滑性に劣ることによって由来していると思われる。比較例1, 2については、乾燥収縮が大きくクラックも発生※20

※生しているが、乾燥収縮により、表面にうねりが見られ、グラビア印刷面の状態も良くない。

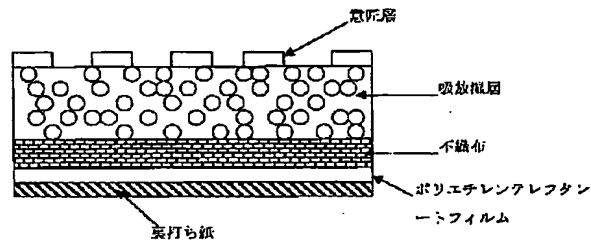
【0071】

【発明の効果】本発明によれば、吸放湿性が高く、乾燥時の収縮によるクラックの発生のない外観的に良好な機能性シートを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 機能性シートの構造を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大橋 英子
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内
(72)発明者 中西 真
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA01A AA01C AC00A AC01C
AC10 AK01A AK01C AK25
BA02 BA03 BA07 BA10A
BA10B BA10C BA32 CA13C
DE01A DE01C DE04A DG15B
DJ00A EJ08A GB08 HB00C
HB31C JA05A JB05B JD15
JL08C JM01A JM01C YY00A
YY00B YY00C